

PHENANTHROLINE DERIVATIVE, METHOD FOR PRODUCING THE SAME DERIVATIVE AND APPLICATION THEREOF

Patent number: JP2004175691
Publication date: 2004-06-24
Inventor: KIDO JUNJI; ITO MAREYUKI
Applicant: CHEMIPROKASEI KAISHA LTD
Classification:
- international: C07D471/04; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22;
C07D471/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22;
(IPC1-7): C07D471/04; C09K11/06; H05B33/14;
H05B33/22
- european:
Application number: JP20020341267 20021125
Priority number(s): JP20020341267 20021125

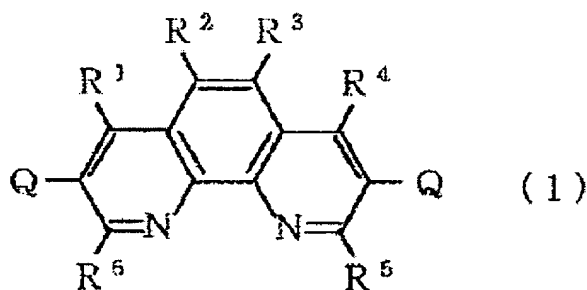
Report a data error here

Abstract of JP2004175691

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new phenanthroline derivative exhibiting an electron transportation performance which compares favorably with that of Alq<SB>3</SB> (tris(8-hydroxyquinoline) aluminum) and to provide a method for producing the derivative and to provide application of the derivative.

SOLUTION: The phenanthroline derivative is represented by general formula (1) [wherein R¹ to R⁶ are groups selected each independently from a group consisting of hydrogen, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group (which may be substituted by an alkyl group), an aralkyl group (in which an aryl group part may be substituted by an alkyl group), an alkylamino group, RCOO (R is selected from a group consisting of an alkyl group, an aryl group and an aralkyl group), a cyano group and XA (X is an element selected from a group consisting of O, S, Se and Te and A is an alkyl group or an aryl group); Q is an aromatic group composed of a condensed ring having two or more rings].

COPYRIGHT: (C)2004,JPO



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-175691

(P2004-175691A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl.⁷

C07D 471/04

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F1

C07D 471/04

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

112T

690

A

B

テーマコード(参考)

3K007

4C065

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2002-341267(P2002-341267)
 (22) 出願日 平成14年11月25日(2002.11.25)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年9月18日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集51巻 11号」に発表

(71) 出願人 394013644
 ケミプロ化成株式会社
 兵庫県神戸市中央区京町83番地

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾

(74) 代理人 100116481

弁理士 岡本 利郎

(72) 発明者 城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺3-12-6

(72) 発明者 伊藤 希之

山形県上山市新丁5-1

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 DB03

4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02

EE02 HH02 JJ01 KK02 LL01

PP03 QQ04

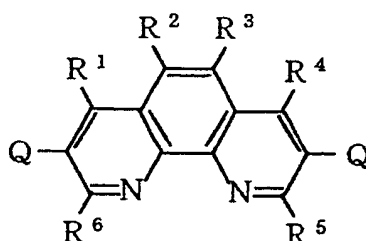
(54) 【発明の名称】 フェナントロリン誘導体、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 A1q。に優るとも劣らない電子輸送性能を示す新規なフェナントロリン誘導体とその製造方法およびその用途の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



... (1)

10

【式中、R¹ ~ R⁶ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、RCOO-（Rはアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

【化2】

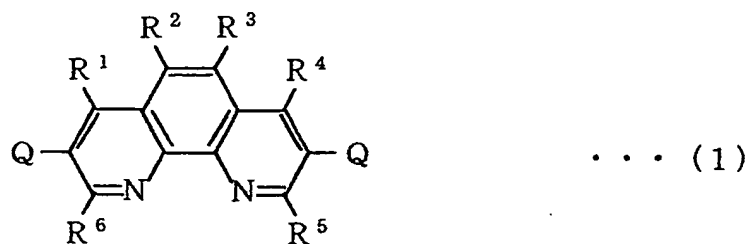
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】



10

〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、 $RCOO-$ （ R はアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

【化 2】

—XA

20

（ X は O 、 S 、 Se および Te よりなる群から選ばれた元素であり、 A はアルキル基またはアリール基である）

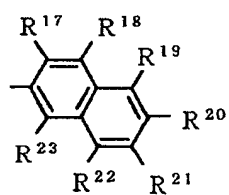
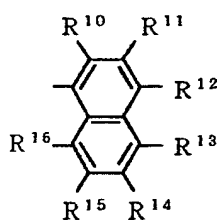
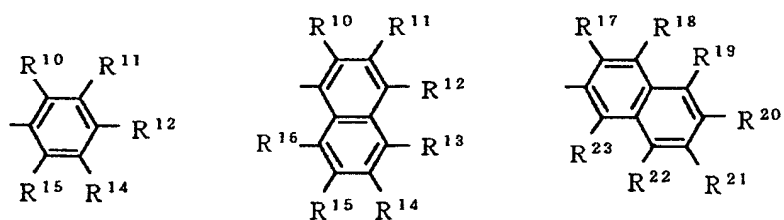
よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 Q は 2 環以上の縮合環よりなる芳香族基である。〕

で示されるフェナントロリン誘導体。

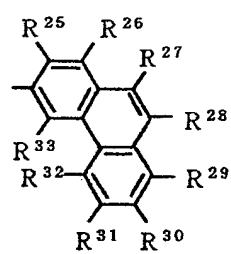
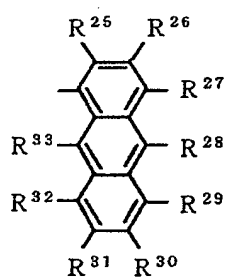
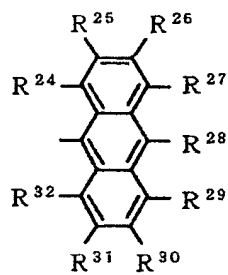
【請求項 2】

前記 Q が、下記式

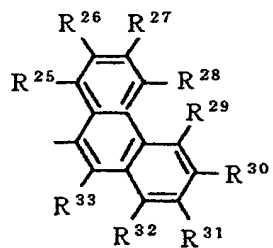
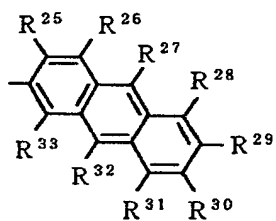
【化 3】



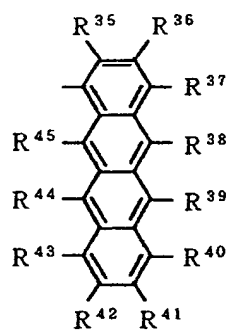
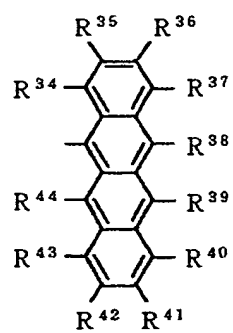
10



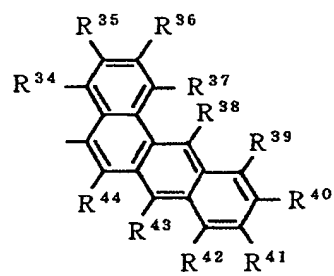
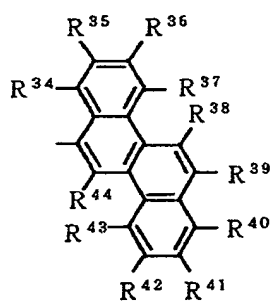
20



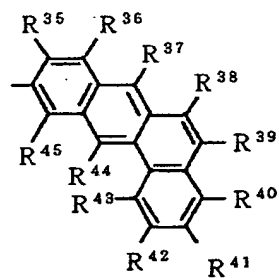
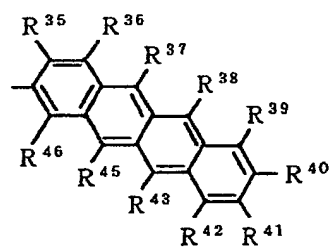
【化 4】



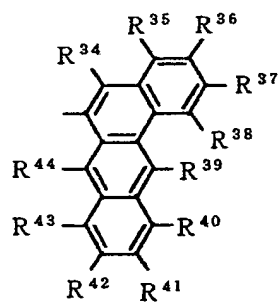
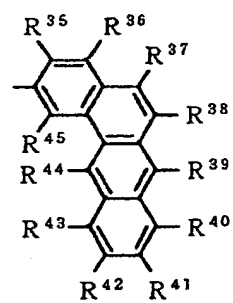
10



20

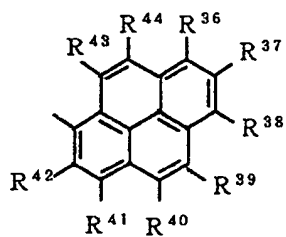
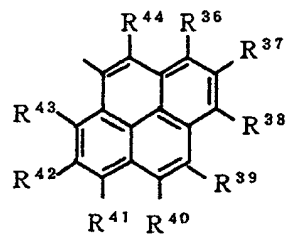
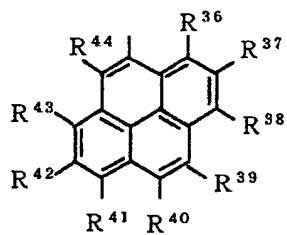
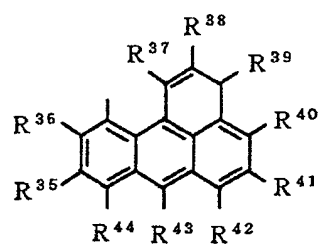
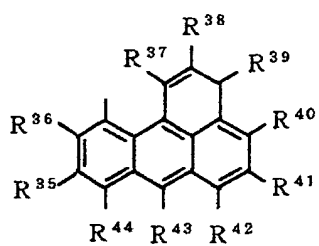
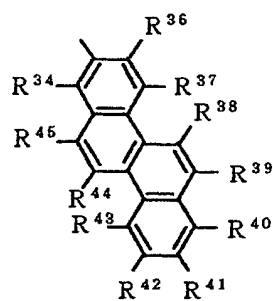
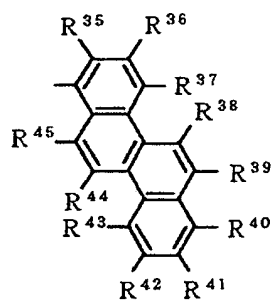
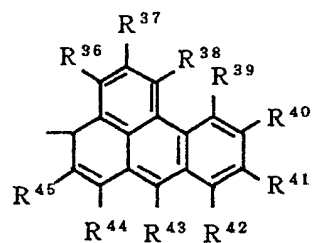
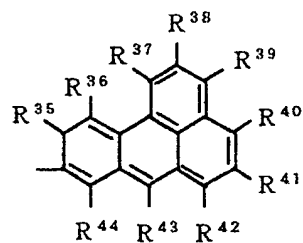


30



40

【化 5】



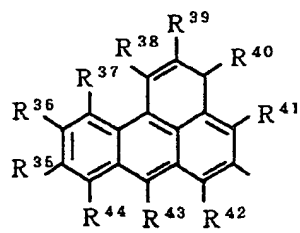
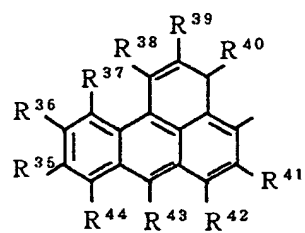
10

20

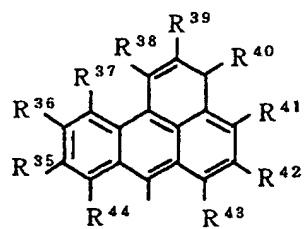
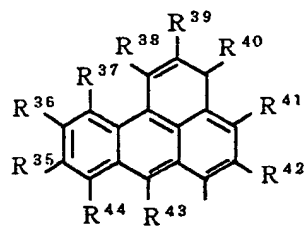
30

40

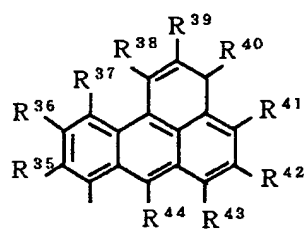
【化 6】



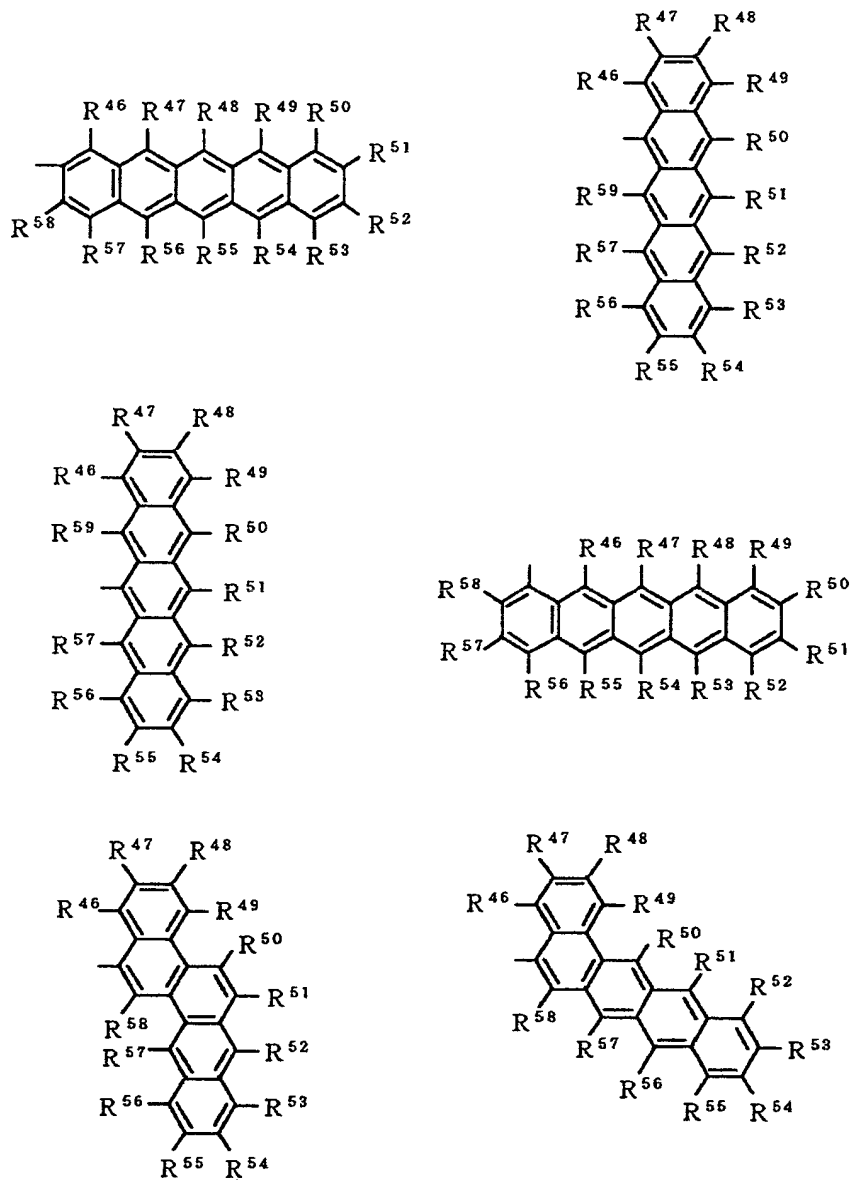
10



20



【化 7】

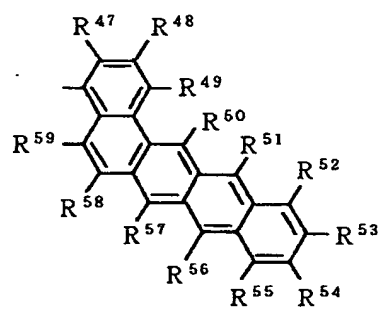
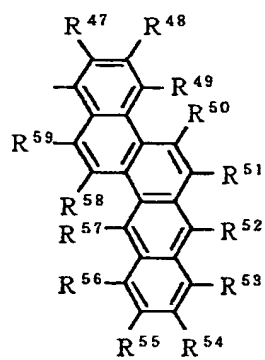


10

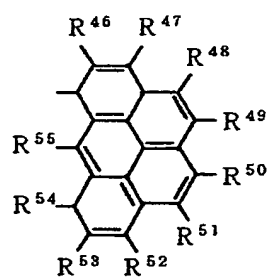
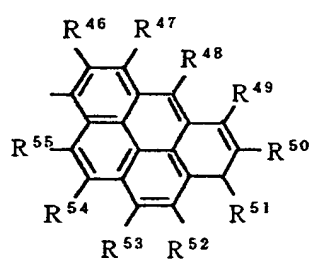
20

30

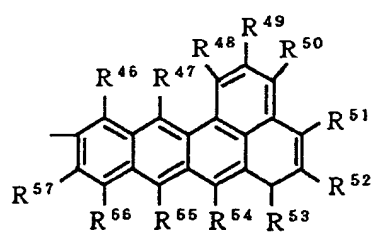
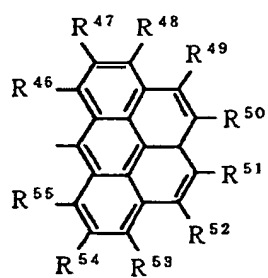
【化 8】



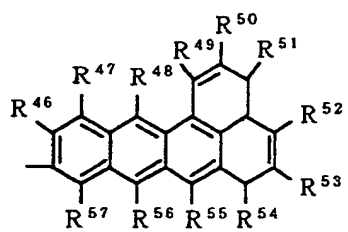
10



20

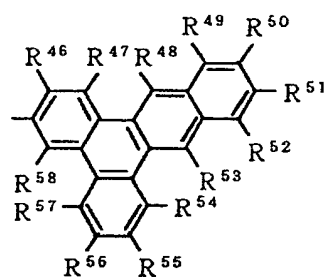
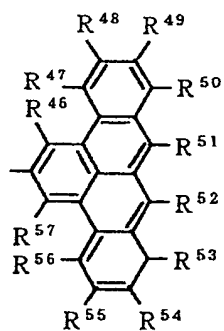


30

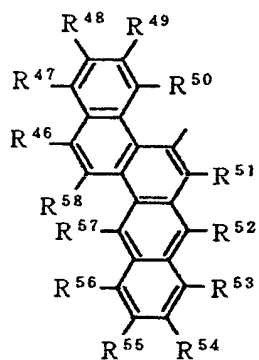
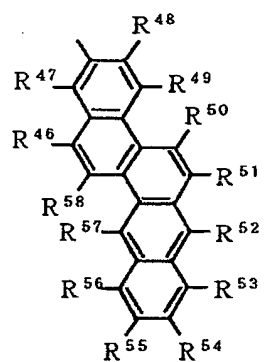


40

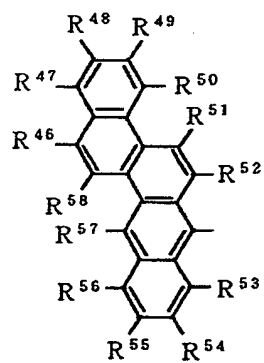
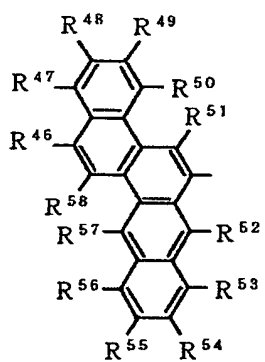
【化 9】



10

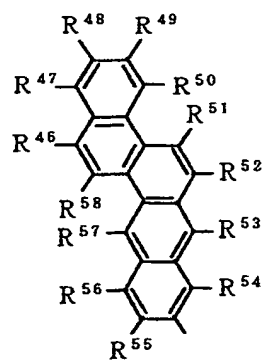
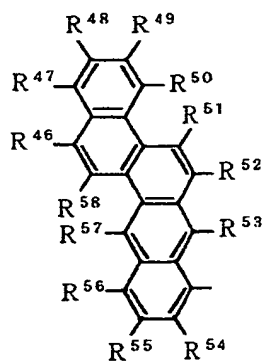


20

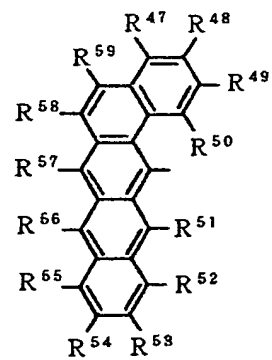
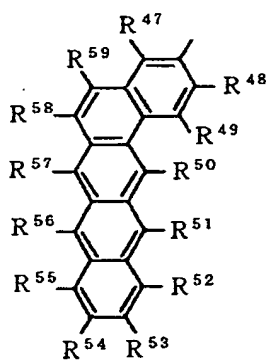


30

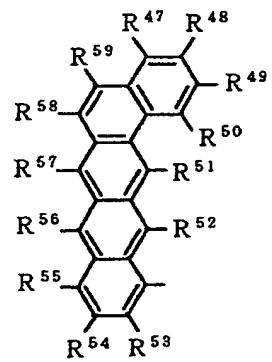
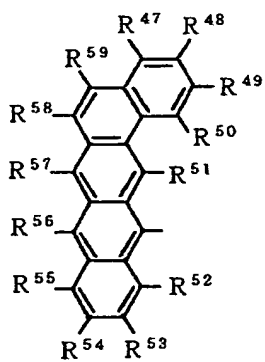
【化 10】



10

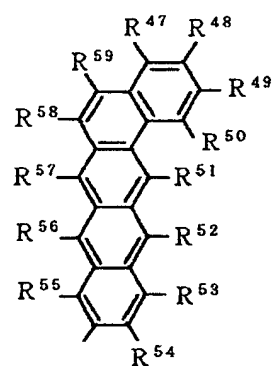
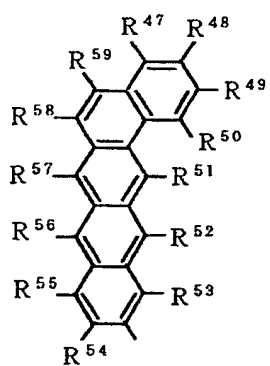


20

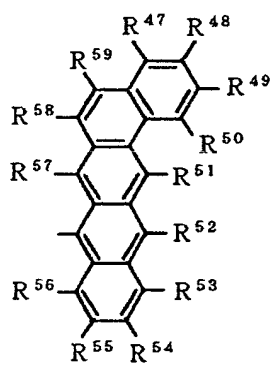
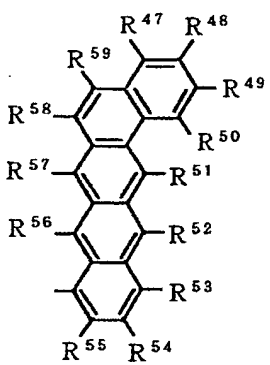


30

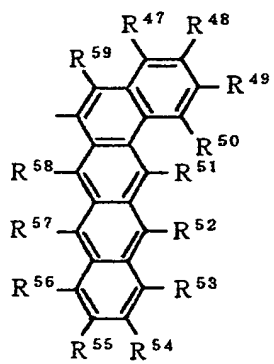
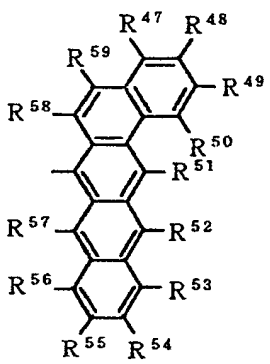
【化 1 1】



10

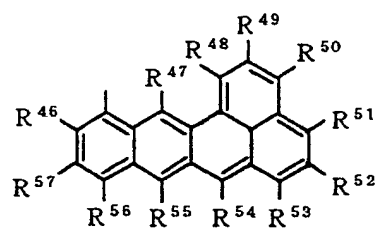
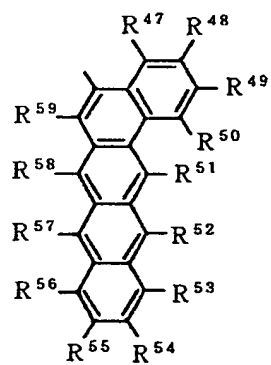


20

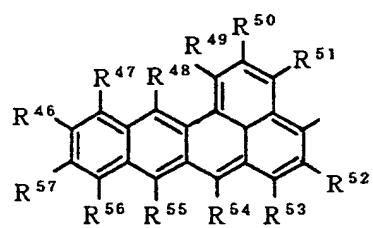
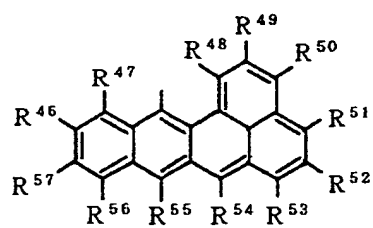


30

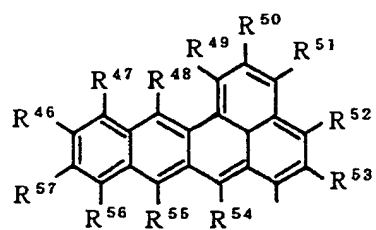
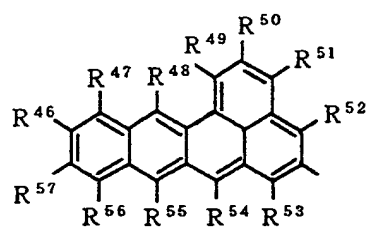
【化 1 2】



10

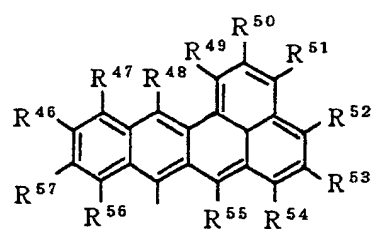
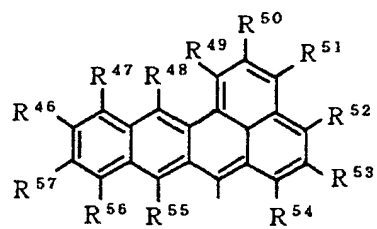


20

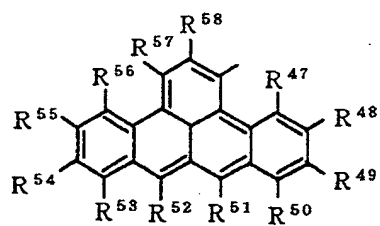
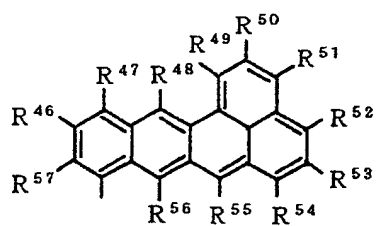


30

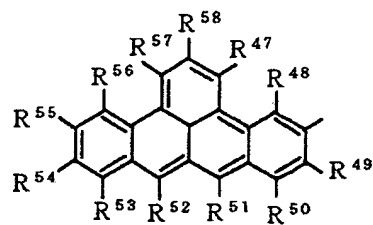
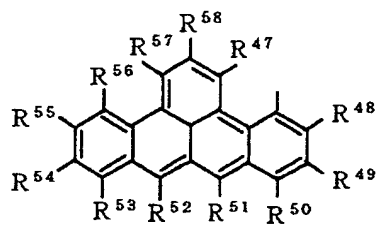
【化 1 3】



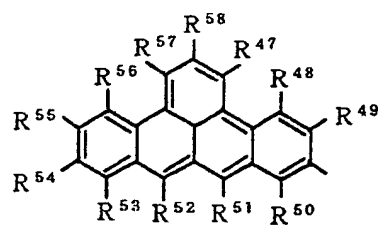
10



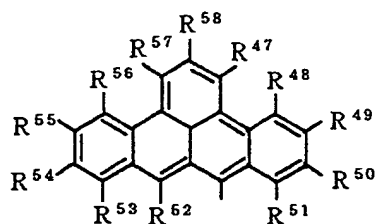
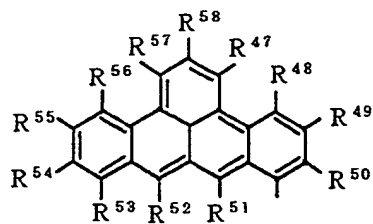
20



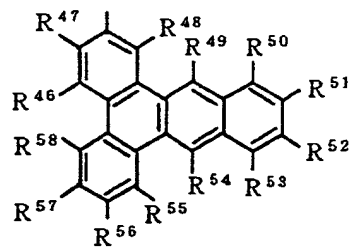
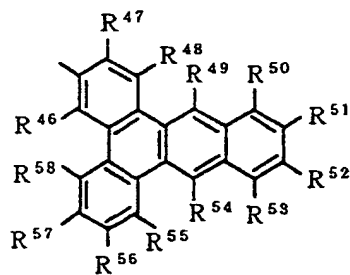
30



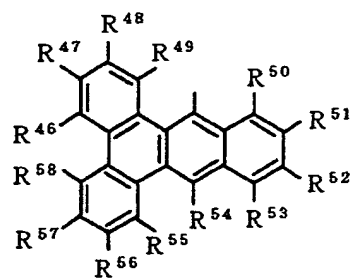
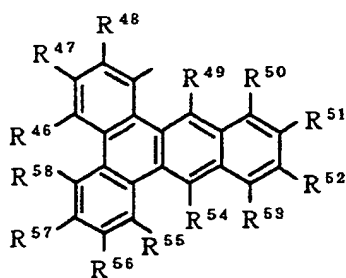
【化 1 4】



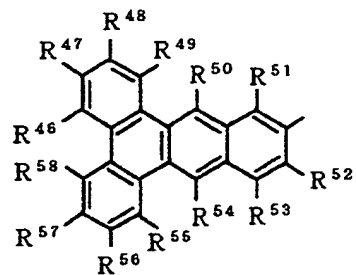
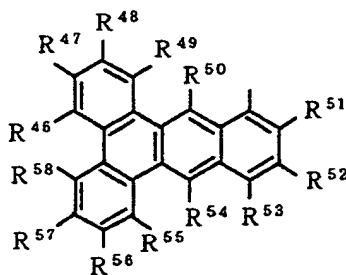
10



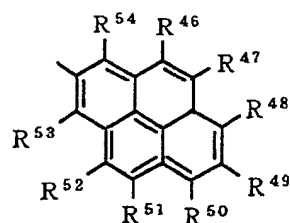
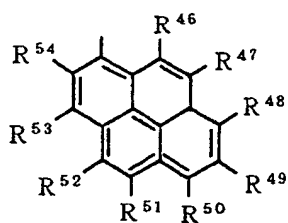
20



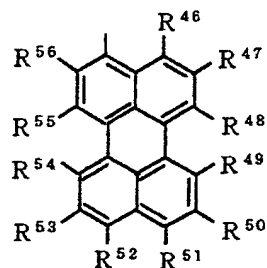
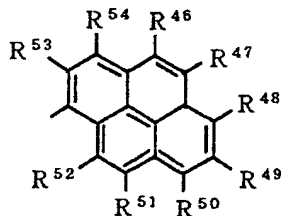
30



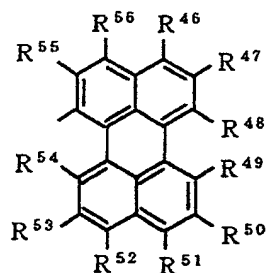
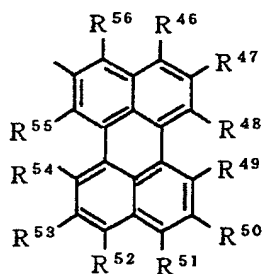
【化 1 5】



10



20



〔式中、R¹ ~ R⁵⁹ は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で 30
置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されてい
てもよい）、アルキルアミノ基、R C O O -（R はアルキル基、アリール基およびアラルキ
ル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

【化 1 6】

-XA

（X は O、S、Se および Te よりなる群から選ばれた元素であり、A はアルキル基また
はアリール基である）

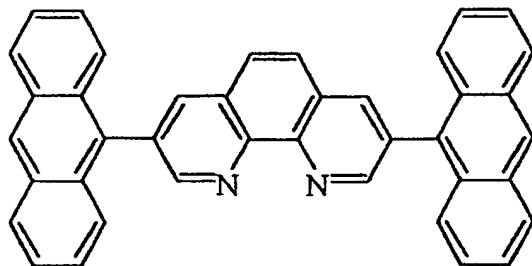
よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。〕

よりなる群から選ばれた 2 環以上の芳香族基である請求項 1 記載のフェナントロリン誘導 40
体。

【請求項 3】

請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体が下記式

【化 1 7】



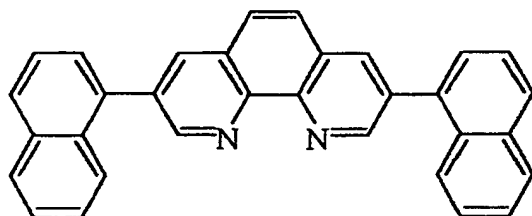
10

で示される 3, 8 - ジアントラセニルフェナントロリンである請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体。

【請求項 4】

請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体下記式、

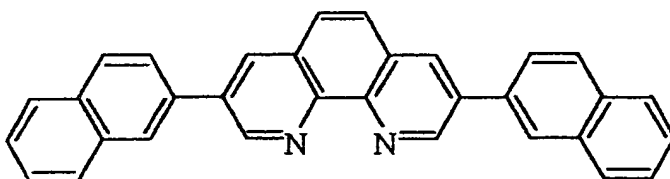
【化 1 8】



20

または

【化 1 9】



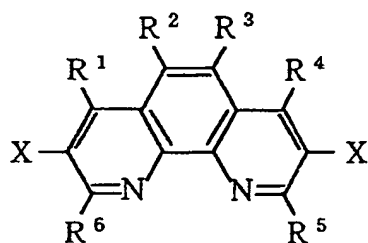
30

で示される 3, 8 - ジナフタレニルフェナントロリンである請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体。

【請求項 5】

下記一般式 (2)

【化 2 0】



... (2)

40

〔式中、X はハロゲン、R¹ ~ R⁶ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、RCOO-（R はアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

50

【化 2 1】

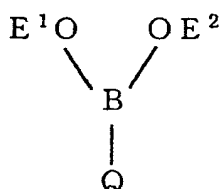


(XはO、S、SeおよびTeよりなる群から選ばれた元素であり、Aはアルキル基またはアリール基である)

よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。]

で示される3, 8-ジハロゲン化フェナントロリンと一般式(3)、

【化 2 2】



... (3)

10

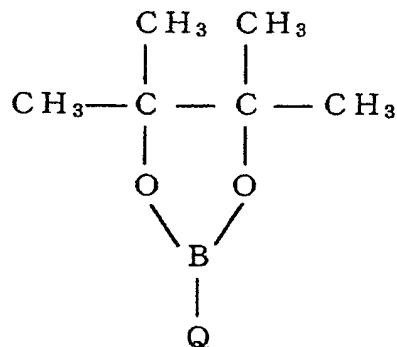
(式中、E¹およびE²は、水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、またE¹とE²がアルキル基のとき両者が一体になって環を形成してもよく、Qは2環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

で示されるホウ素化アリール化合物とを反応させることを特徴とする請求項1または2記載のフェナントロリン誘導体の製造方法。

【請求項6】

前記一般式(3)の化合物が下記一般式(4)

【化 2 3】



... (4)

30

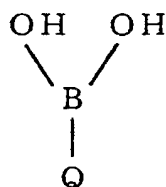
(式中、Qは2環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

で示される化合物である請求項5記載のフェナントロリン誘導体の製造方法。

【請求項7】

前記一般式(3)の化合物が下記一般式(5)

【化 2 4】



... (5)

(式中、Qは2環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

50

で示される化合物である請求項 5 記載のフェナントロリン誘導体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 4 いずれか記載のフェナントロリン誘導体よりなることを特徴とする電子輸送材料。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 4 いずれか記載のフェナントロリン誘導体を含有する電子輸送層をもつことを特徴とする有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

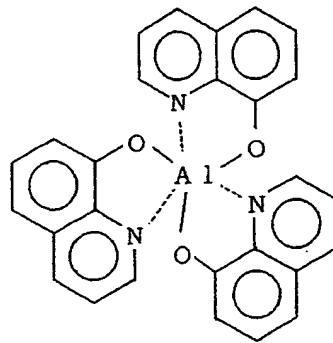
本発明は、新規なフェナントロリン誘導体、その製造方法、それよりなる電子輸送材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来技術】

従来、下記式、

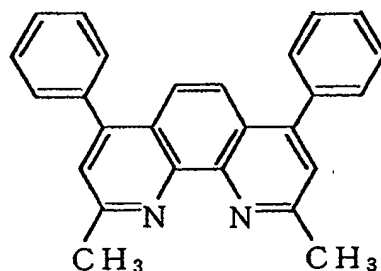
【化 2 5】



で示されるトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム錯体（以下 Alq₃ と略称することがある）が有機 EL 素子の発光材料や電子輸送材料として広く使用されている。

しかし、Alq₃ は効率のよい電子輸送材料であるが、このものを使用すると本来緑色の発光材料であるから、緑色に発光する。しかし緑色より短い波長たとえば青色を取り出したい場合には Alq₃ は使用することができない。そこで大きなバンドギャップをもつバソフェナンソロジン（BPhen）や下記式

【化 2 6】



で示されるバソクフロイン（Bathocuproine : BCP）がホールブロック層として電子輸送剤の代りに使用されている（特開 2001-297881、特開 2001-313178 号など参照）。ところがこれらの蒸着膜は再結晶化をおこしやすく、また、これらを使用した EL 素子は電子の注入効率も Alq₃ に比べて低いものであった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

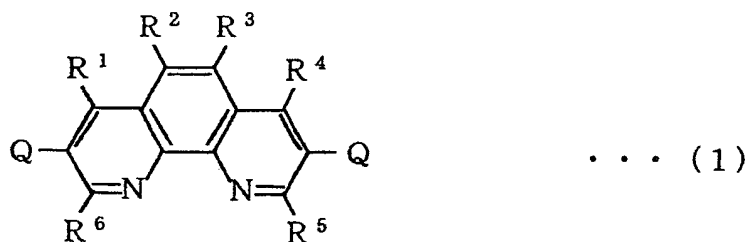
本発明の目的は、A1q₃に優るとも劣らない電子輸送性能を示す新規なフェナントロリン誘導体とその製造方法およびその用途を提供する点に関する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、下記一般式(1)

【化27】



10

〔式中、R¹～R⁶は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、RCOO-（Rはアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

20

【化28】

-X A

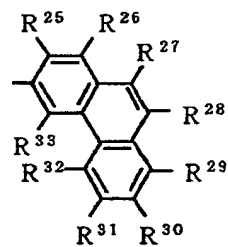
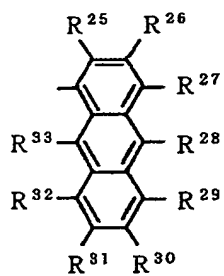
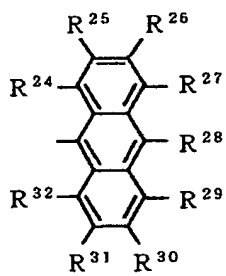
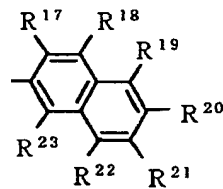
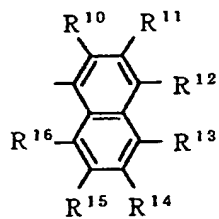
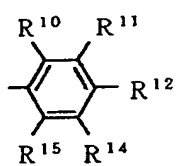
（XはO、S、SeおよびTeよりなる群から選ばれた元素であり、Aはアルキル基またはアリール基である）

よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Qは2環以上の縮合環よりなる芳香族基である。）

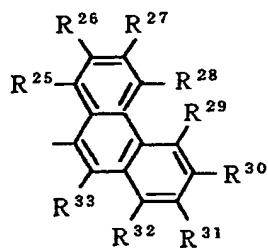
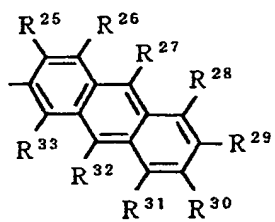
で示されるフェナントロリン誘導体に関する。

本発明の第2は、前記Qが、下記式

-【化29】

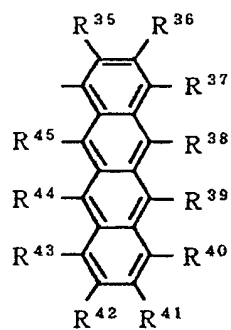
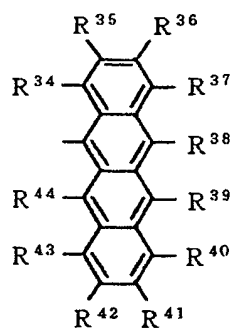


10

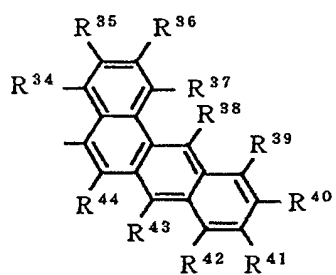
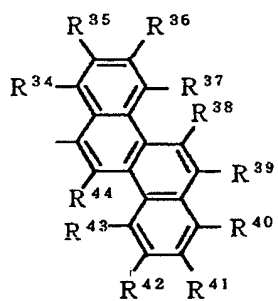


20

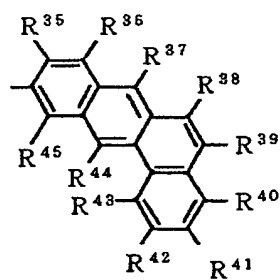
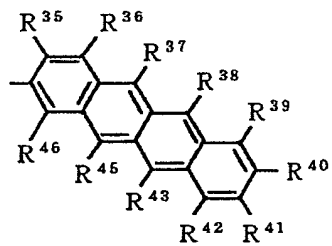
【化 3 0】



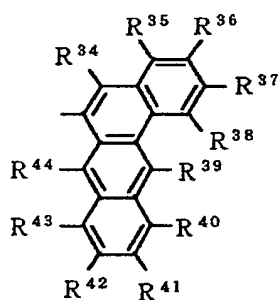
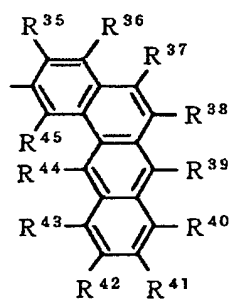
10



20

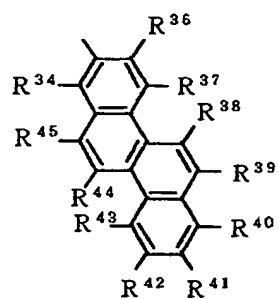
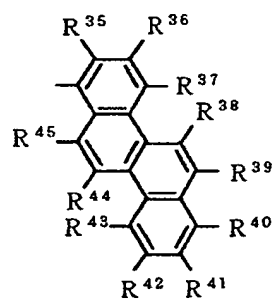
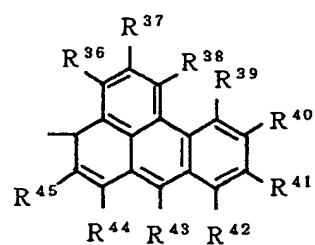
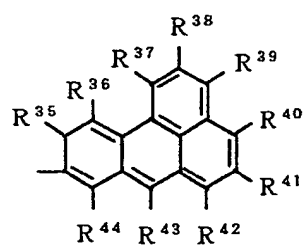


30

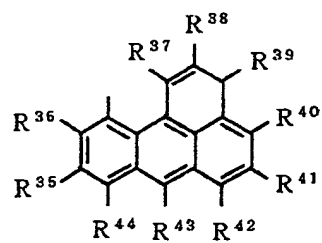
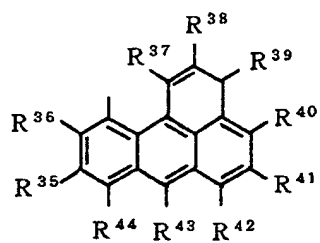


40

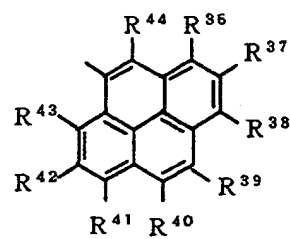
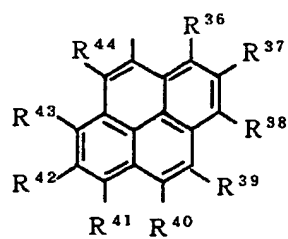
【化 3 1】



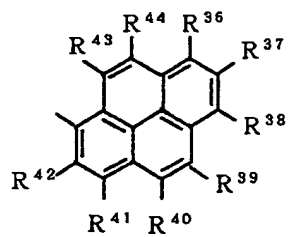
10



20

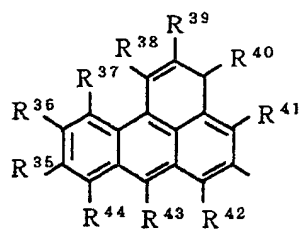
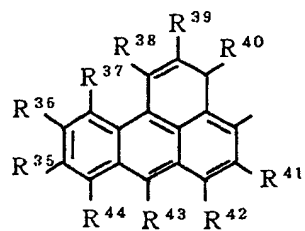


30

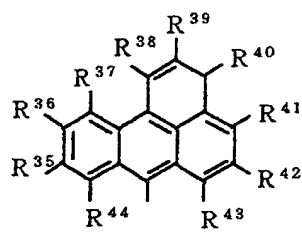
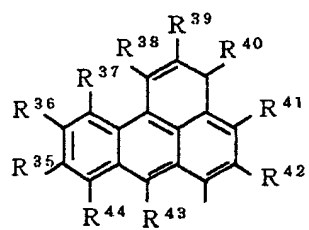


40

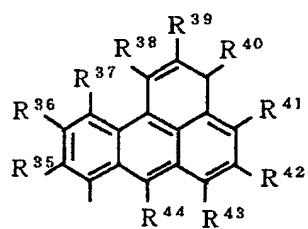
【化 3 2】



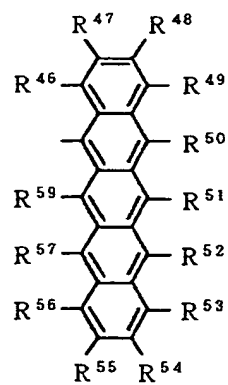
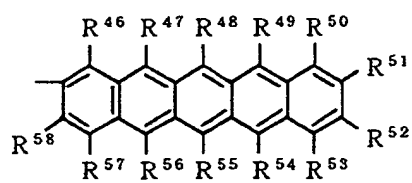
10



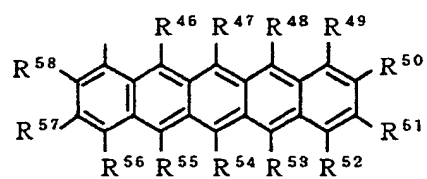
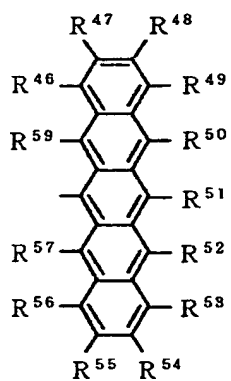
20



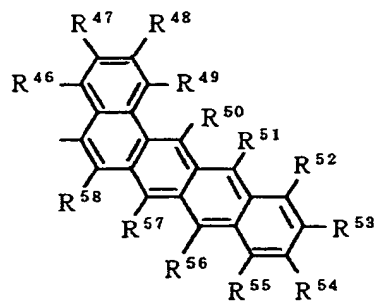
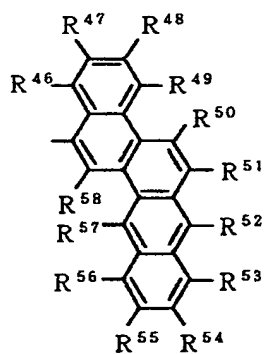
【化 3 3】



10

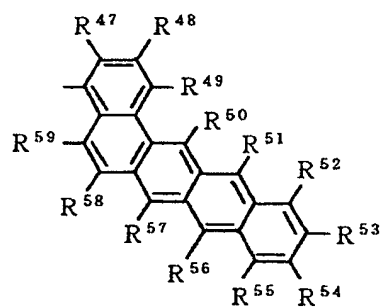
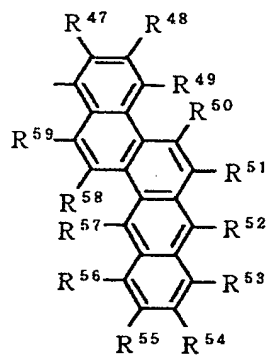


20

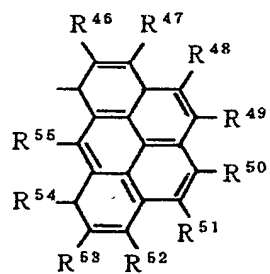
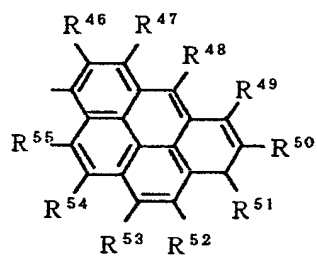


30

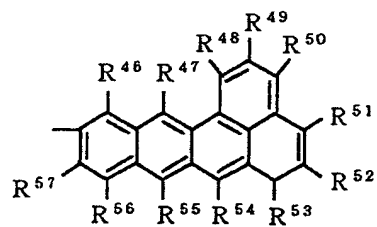
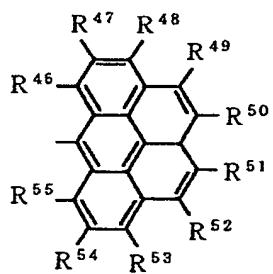
【化 3 4】



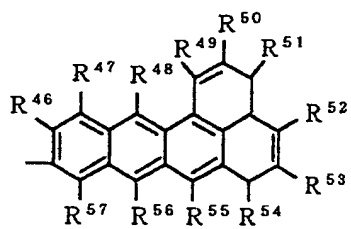
10



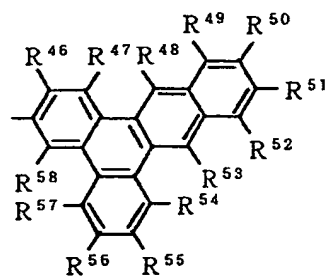
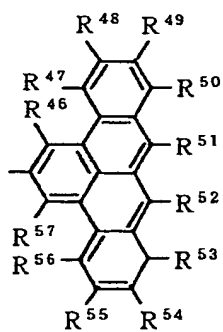
20



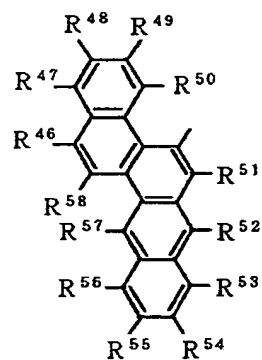
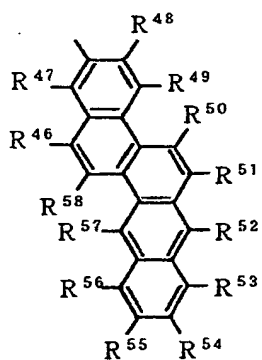
30



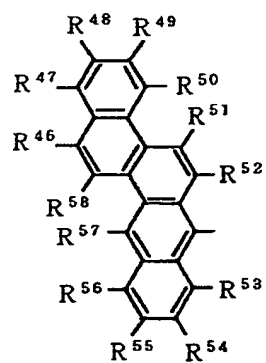
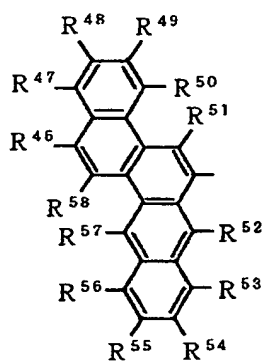
【化 3 5】



10

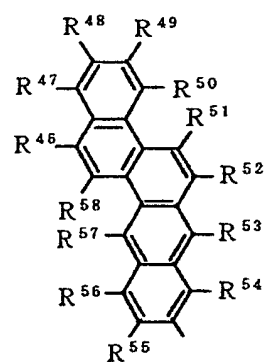
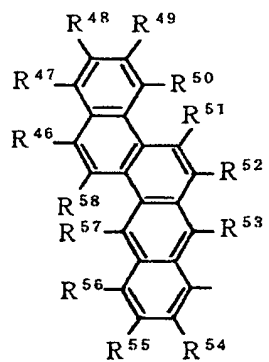


20

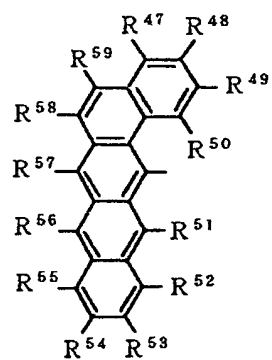
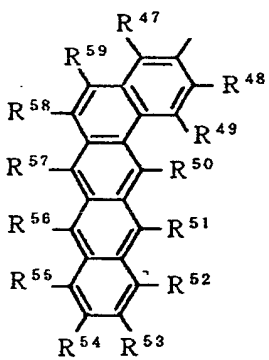


30

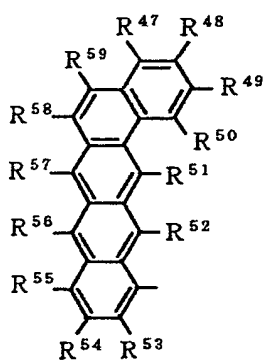
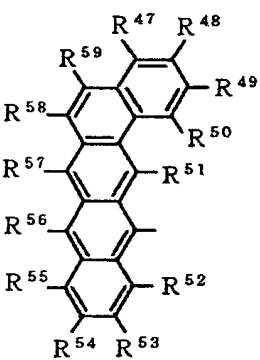
【化 3 6】



10

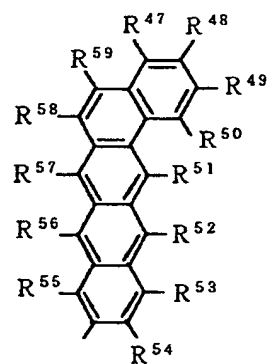
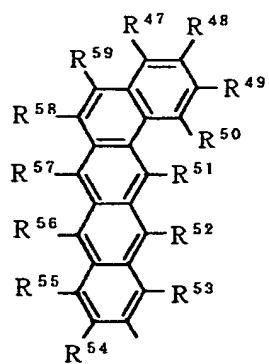


20

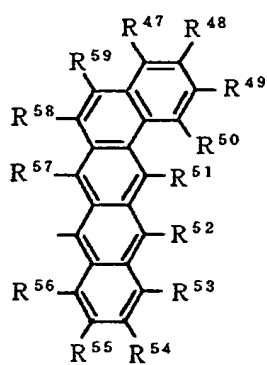
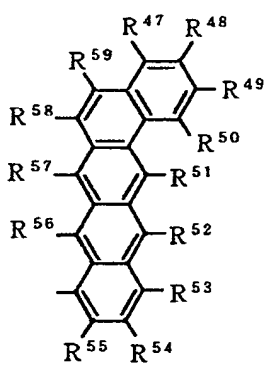


30

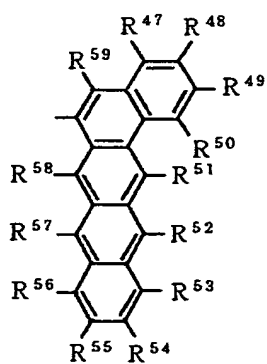
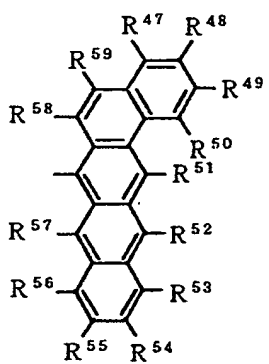
【化 3 7】



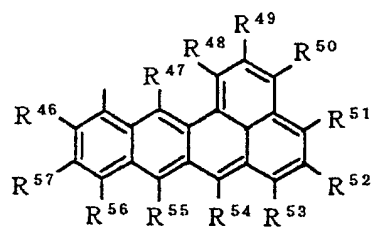
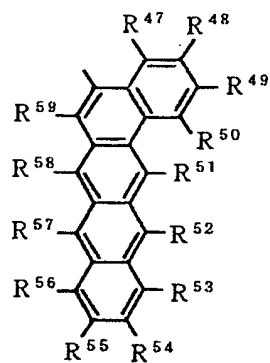
10



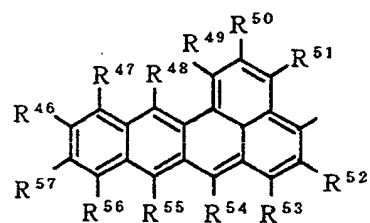
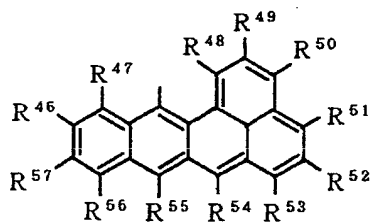
20



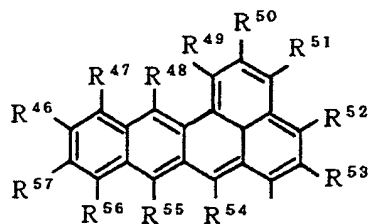
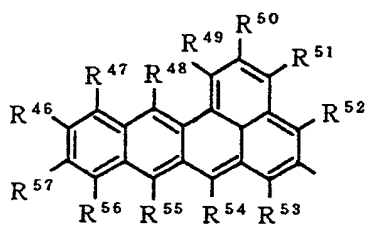
30



10

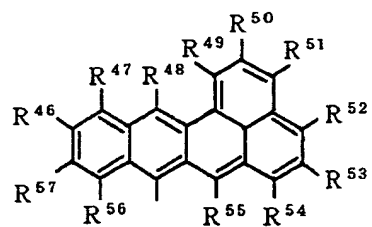
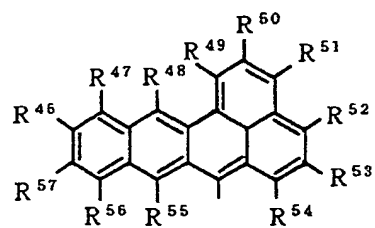


20

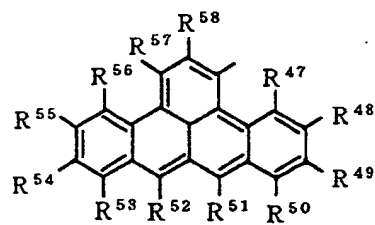
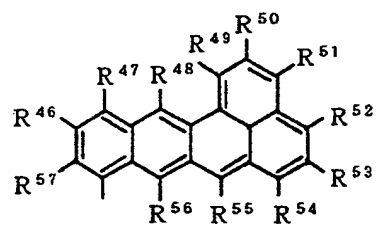


30

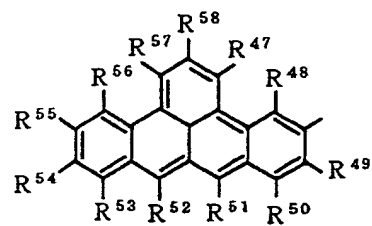
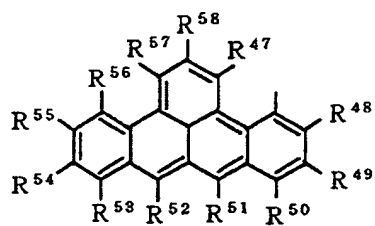
【化 3 9】



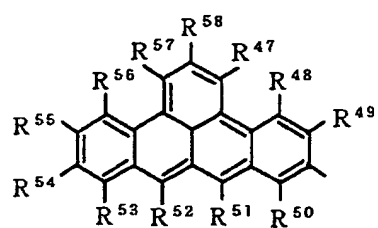
10



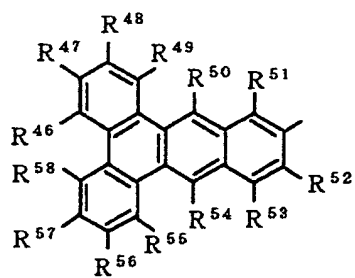
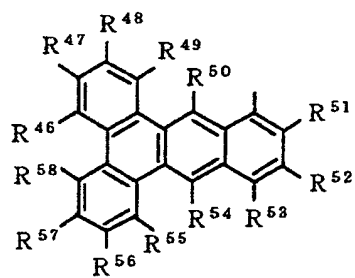
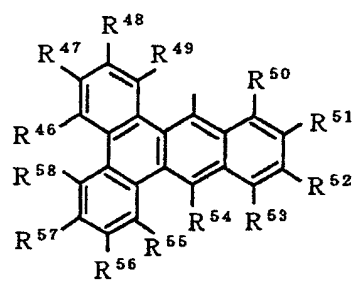
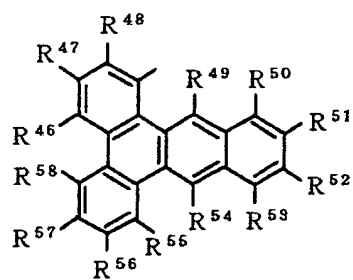
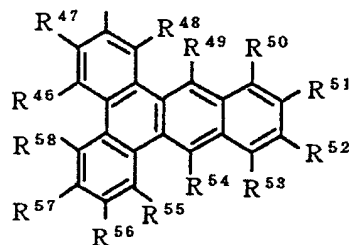
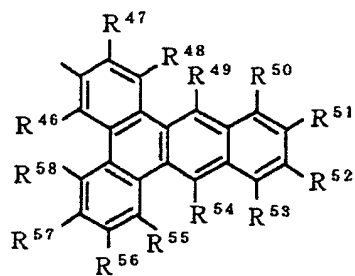
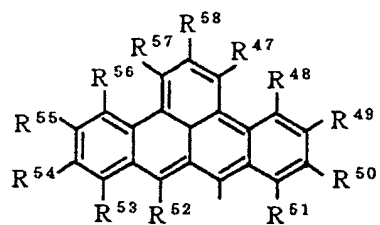
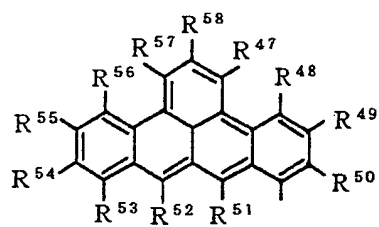
20

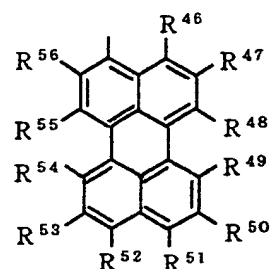
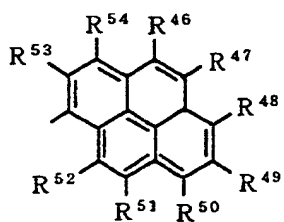
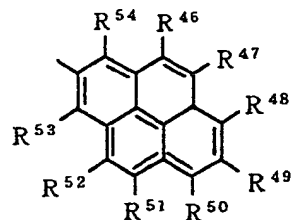
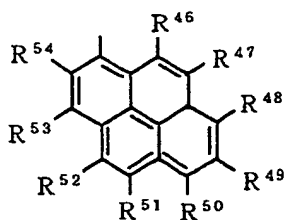


30

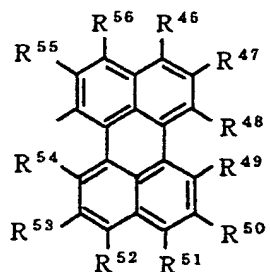
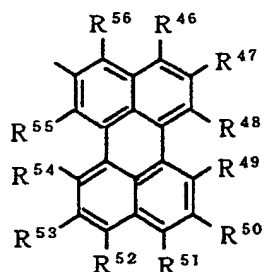


【化 4 0】





10



20

〔式中、 $R^1 \sim R^{59}$ は、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、 $RCOO-$ （ R はアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

〔化 4 2〕

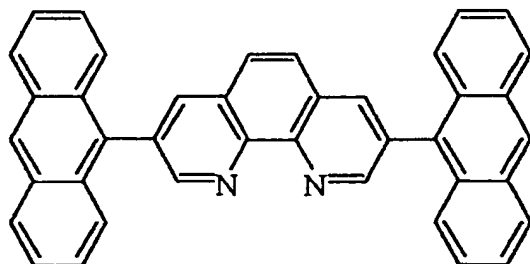
—X A

（ X は O 、 S 、 Se および Te よりなる群から選ばれた元素であり、 A はアルキル基またはアリール基である）よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。）

よりなる群から選ばれた 2 環以上の芳香族基である請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体に関する。

本発明の第 3 は、請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体が下記式

〔化 4 3〕



40

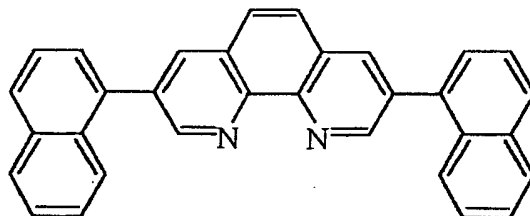
で示される 3, 8 - ジアントラセニルフェナントロリンである請求項 1 記載のフェナント

50

ロリン誘導体に関する。

本発明の第 4 は、請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体下記式、

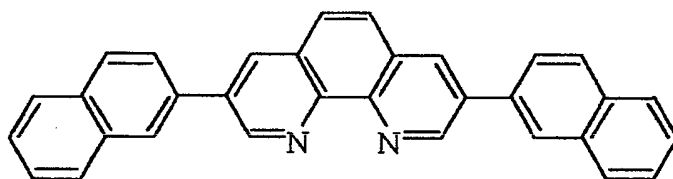
【化 4 4】



10

または

【化 4 5】

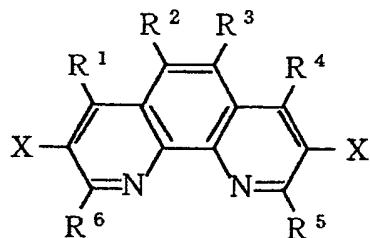


20

で示される 3, 8 - ジナフタレニルフェナントロリンである請求項 1 記載のフェナントロリン誘導体に関する。

本発明の第 5 は、下記一般式 (2)

【化 4 6】



... (2)

30

〔式中、X はハロゲン、 $R^1 \sim R^6$ は水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基（アルキル基で置換されていてもよい）、アラルキル基（アリール基部分がアルキル基で置換されていてもよい）、アルキルアミノ基、 $RCOO-$ （R はアルキル基、アリール基およびアラルキル基よりなる群から選ばれる）、シアノ基および

【化 4 7】

- X A

（X は O、S、Se および Te よりなる群から選ばれた元素であり、A はアルキル基またはアリール基である）

よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。）

で示される 3, 8 - ジハロゲン化フェナントロリンと一般式 (3)

【化 4 8】

40

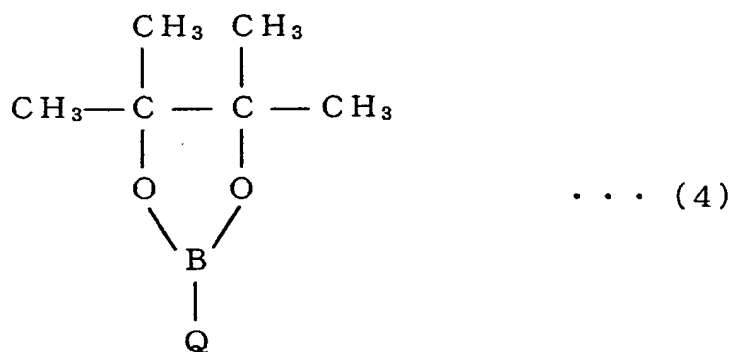


(式中、 E^1 および E^2 は、水素およびアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、また E^1 と E^2 がアルキル基のとき両者が一体になって環を形成してもよく、 Q は 2 環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

で示されるホウ素化アリール化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のフェナントロリン誘導体の製造方法に関する。

本発明の第 6 は、前記一般式 (3) の化合物が下記一般式 (4)

【化 4 9】



(式中、 Q は 2 環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

で示される化合物である請求項 5 記載のフェナントロリン誘導体の製造方法に関する。

本発明の第 7 は、前記一般式 (3) の化合物が下記一般式 (5)

【化 5 0】



(式中、 Q は 2 環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)

で示される化合物である請求項 5 記載のフェナントロリン誘導体の製造方法に関する。

本発明の第 8 は、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のフェナントロリン誘導体よりなることを特徴とする電子輸送材料に関する。

本発明の第 9 は、請求項 1 ~ 4 いずれか記載のフェナントロリン誘導体を含有する電子輸送層をもつことを特徴とする有機 EL 素子に関する。

【0005】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用する一般式 (1) の化合物のフェナントロリン誘導体は、アリール基、好ましくはナフチル基、アントラニル基、より好ましくはアントラニル基により、耐熱凝集性の少ないキャリアー輸送性を発揮することができる。また、中心の分子がフェナントロリン環であることから高い電子輸送性を示すことは明

20

30

40

50

らかである。

【 0 0 0 6 】

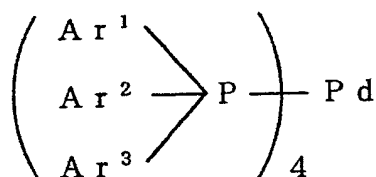
一般式 (1) で示される本発明の化合物であるフェナントロリン誘導体を製造するための方法は前記一般式 (1) における Q が結合している部位は R¹、R⁴、R⁵、R⁶ が結合している部位に較べて反応性が大変低いため、反応試薬の選定および場合により反応条件の設定に多大の工夫を要する。その 1 つの方法は、請求項 5 に示すとおりであるが、とくに好ましい方法の 1 つは、一般式 (2) で示される 3, 8 - ジハロゲン化フェナントロリンと一般式 (4) で示されホウ素化アリール化合物とを反応させる方法であるが、この場合は、一般式 (2) の化合物、一般式 (4) の化合物および Pd [P (Ph)₃]₄ [ただし Ph はフェニル基を指す。] をジメチルホルムアミド (DMF) などの溶剤に溶解させ、ここに炭酸カリウム水溶液のようなアルカリ成分を添加して反応を進行させることができる。

【 0 0 0 7 】

一般式 (1) で示される本発明の化合物であるフェナントロリン誘導体を製造するためのもう 1 つの好ましい方法は、一般式 (2) で示される 3, 8 - ジハロゲン化フェナントロリンと一般式 (5) で示される水酸基含有ホウ素化アリール化合物とを反応させる方法である。これらの場合は、一般式 (2) の化合物と例えば Chem. Rev. 1995, 95, 2457 ~ 2483 あるいは Tetrahedron Letters, vol. 38, No. 19, P3447 ~ 3450, 1997 に例示された方法で一般式 (3) ~ (5) の化合物をジメチルホルムアミド (DMF) のような溶剤に溶かし、不活性ガス雰囲気下に触媒 (たとえば有機リン系パラジウム触媒) と塩基 (たとえば K₃PO₄、K₂CO₃、ナトリウムアルコラート、重曹などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩) の存在下で反応を行うことができる。

有機リン系パラジウム触媒としては特に下記式

【 化 5 1 】



(式中、Ar¹、Ar²、Ar³ は置換基を有することもあるアリール基よりそれぞれ独立して選ばれた基であり、前記置換基はアルキル基またはアルコキシ基であることができる。)

で示されるアリールリン系パラジウム触媒が好ましい。

具体的には Ar¹ ~ Ar³ がすべてフェニル基のものや Ar¹ がフェニル基で Ar²、Ar³ がトリル基であるものなどを例示することができる。

具体的に言えば、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 4 - メチルフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 3 - メチルフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 2 - メチルフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 4 - メトキシフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 3 - メトキシフェニルホスフィン) パラジウム、テトラキス (トリ 2 - メトキシフェニルホスフィン) パラジウムなどが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 0 8 】

これらの反応で利用できる溶媒としてはトルエン、キシレンなどの芳香族溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1 - メチルピロリドンなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒については単独、あるいは混合して使用することができる。またこれらの溶媒に

水を混合して使用することもできる。

【 0 0 0 9 】

前記 E¹、E²、Q、A、R¹～R⁵、および R におけるアルキル基としては、直鎖または分岐の任意の炭素数のものであることができるが好ましくは炭素数 1～20 のものであり、アリール基としては、縮合環の数が 1 個または複数のものであり、かつ縮合環にはアルキル置換基（前記アルキル基と同様のことが言える）があってもよく、前記複数は 2～5 個であることが好ましく、アラルキル基としては前記アルキル基とアリール基の任意の組合せによる基であることができ、アルキルアミノ基としては、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基であることができ、各アルキル基は前記と同様のアルキル基であることができる。ただし、これらの置換基の組合せにおいて立体障害が発生しない範囲で選択するのは当然のことである。

【 0 0 1 0 】

本発明の化合物は、EL 素子の電子輸送材料として使用できる。とくに、3, 8-ジアントラセニルフェナントロリン (DAnPhen) は電子輸送兼発光層として有効に機能する。

【 0 0 1 1 】

本発明の化合物を電子輸送層の形成材料として使用した EL 素子としては、従来公知の層構成を採用することができる。例えば (イ) 陽極／ホール輸送層／発光層／本発明化合物を用いた電子輸送層／電子注入層／陰極、(ロ) 陽極／ホール輸送層／発光層／本発明化合物を用いた発光兼電子輸送層／電子注入層／陰極、(ハ) 陽極／ホール輸送層／本発明化合物とドーパントからなる発光層／本発明化合物を用いた電子輸送層（電子注入剤を併用することがある）／電子注入層／陰極などの層構成を挙げることができる。

【 0 0 1 2 】

具体的な本発明 EL 素子の層構成例を以下に示すが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

I T O / N P D / A l q₃ (発光層) / D A n P h e n / L i F / A l

I T O / N P D / A l q₃ + d o p a n t (発光層) / D A n P h e n / L i F / A l

I T O / N P D / D A n P h e n + d o p a n t (発光層) / D A n P h e n / L i F / A l

I T O / N P D / D A n P h e n / D A n P h e n / L i F / L i F / A l 30

I T O / N P D / A l q₃ (発光層) / D A n P h e n / D A n P h e n + L i F / L i F / A l

I T O / N P D / A l q₃ + d o p a n t (発光層) / D A n P h e n / D A n P h e n + L i F / L i F / A l

I T O / N P D / D A n P h e n + d o p a n t (発光層) / D A n P h e n + L i F / L i F / A l

なお、NPD はホール輸送剤 N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジンであり、DAnPhen は本発明の 3, 8-ジアントラセニルフェナントロリンであるが、このかわりに、本発明の他の化合物を用いてもよい。Alq₃ は代表的な発光材料であり、その正式名称と化学構造は従来技術の項で述べたとおりである。LiF は電子注入層であり、LiF は電子注入剤として機能している。(DAnPhen + LiF) の層は DAnPhen の層と LiF の層との密着性を向上させるための層であり、このように上下の層の混合物の層を介在させることにより上下層の密着性を向上させる手段は、この分野ではよく行われる。ドーパントは従来公知のものが使用できるが、例えば本発明の DAnPhen は緑色に蛍光するからドーパントとしては、緑色から赤色の範囲の色素が使用できる。例えば、緑色の色素としてはキナクリドン、ジメチルキナクリドン、クマリン C540、クマリン C545T などがある。黄色の色素としてはルブレン、赤色の色素としてはナイルレッド、DCM などが挙げられる。

なお、実施例 2 に示す 3, 8-ジ(1-ナフチル)フェナントロリン (D-1NaPhen) を用いる場合には、これが青色に蛍光するので青色～赤色のドーパントが使用でき 50

る。青色のドーパントとしては、テトラフェニルブタジエン、ペリレンなどを挙げる事ができる。

【 0 0 1 3 】

【実施例】

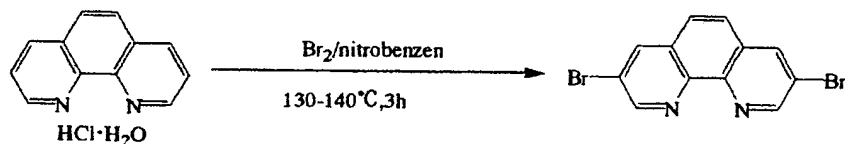
以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【 0 0 1 4 】

実施例 1

(1) 3, 8-ジブロモフェナントロリン (D B r P h e n) の合成

【化 5 2】

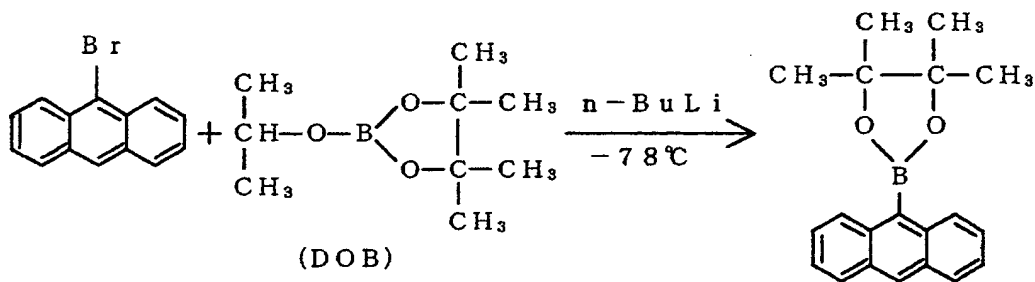


三口フラスコに 1, 10-フェナントロリン塩酸塩一水和物とニトロベンゼンを加え、130~140℃に加熱し、これにニトロベンゼンに臭素を加えた溶液を一時間かけてゆっくりと滴下した。3時間反応させ、反応混合物を室温まで冷やした。濃アンモニア水で処理しジクロロメタンで抽出した後、水で洗浄し、硫酸マグネシウムにより乾燥させ、カラムクロマトグラフィー（展開溶媒、0.5%メタノールジクロロメタン溶液）により精製した。精製後、IRスペクトル、¹H-NMRスペクトルにて同定した。

【 0 0 1 5 】

(2) 9-アントラセニル-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロランの合成

【化 5 3】

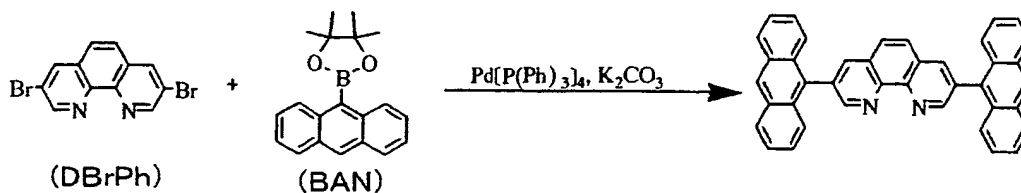


三口フラスコに 9-ブロモアンтраセンと無水テトラヒドロフランを加え、室温、窒素気流下 10 分間攪拌し、ドライアイスアセトン溶液で冷却した後、さらに 10 分間攪拌した。10 分後 n-BuLi (ノルマルブチリチウム) 溶液をゆっくりと滴下し滴下後、20 分間攪拌し一旦 0℃まで冷却した。0℃で 10 分間攪拌した後、再びドライアイスアセトン溶液を用いて -78℃に冷却し、10 分間攪拌して 2-イソプロポキシ-4, 4, 4, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン (DOB) を一気に加え、室温で 24 時間反応させた。反応終了後、水洗し、有機層を回収してエバポレーターで溶媒を除去後、カラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶を行った。

【 0 0 1 6 】

(3) 3, 8-ジアントラセニルフェナントロリン (D A n P h e n) の合成

【化 5 4】



三口フラスコに D B r P h 2.96 mmol、ホウ素化アントラセン (B A N) 6.5 mmol、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム触媒すなわち $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]_4$ 0.70 mmol をジメチルホルムアミド 60 mmol に溶解させ、炭酸カリウム水溶液 (K_2CO_3 4.0 mmol 相当量) を加え 100℃ で 2.5 日間反応させた。反応終了後クロロホルムで抽出し水で洗浄したあと硫酸マグネシウムで乾燥し、カラムクロマトグラフィーにより精製した (展開溶媒 ジクロロメタン + 25% メタノール溶液)。回収後、クロロホルム : ヘキサン溶液により再結晶を行い、黄色の固体を得た (収率 29.8%)。同定は IR スペクトル (図 1)、 $^1\text{H-NMR}$ (図 2)、元素分析により行った。次ぎにこれの諸処の物性を測定した。図 3 の点線は 3,8-ジアントラセニルフェナントロリン薄膜の吸収スペクトルを示し、図 3 の実線はその蛍光スペクトルを示す。

融点 300℃ 以上、

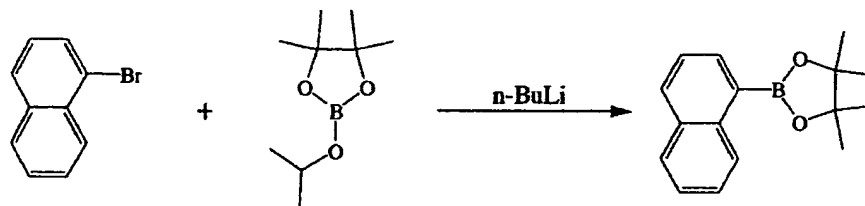
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 9.4, 8.5, 8.05 (2H, 2H, 2H, part of Phen), 8.68, 8.17, 7.75, 6.00 - 7.40 (2H, 4H, 8H, part of Anthracene)

【0017】

実施例 2

(1) 1-ブロモナフタレンのホウ素化

【化 55】



30

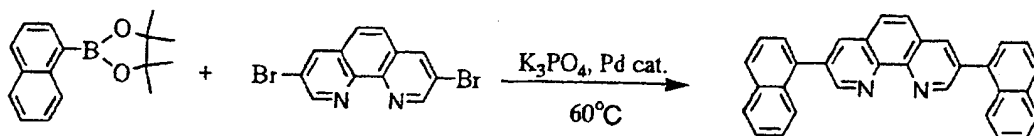
1-ブロモナフタレンの THF 溶液を -78℃ に冷却し、n-BuLi ヘキサン溶液 (1.6 M) をゆっくりと滴下し、滴下後 0℃ に昇温し、30 分攪拌した。つづいて再び -78℃ に冷却し、2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン (DOB) を加え、室温で 24 時間反応させた。反応終了後、ジエチルエーテルで希釈し、水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、ジエチルエーテルをエバポレーターにより除去し、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒、クロロホルム : ヘキサン = 1 : 2) で精製した。精製後、白色固体を得た。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、IR スペクトルにより同定した。

【0018】

(2) 3,8-ジ-(1-ナフチル)フェナントロリン (D-1NaPhen) の合成

【化 56】

40



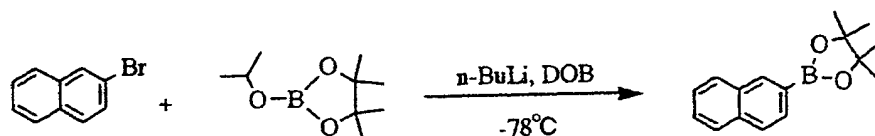
三口フラスコに実施例 1 の (1) で得られたジブROMO体 2. 9 5 m m o l、実施例 2 の (1) で得られたホウ素体 1 1. 8 m m o l を入れ、トルエン 1 0 0 m l とエタノール 3 0 m l と水 5 m l の混合溶液に溶解させ、窒素気流下室温で 1 0 分攪拌し、燐酸カリウム (K_3PO_4) 8. 8 5 m m o l を入れたあと燐酸カリウム (1 0 m o l %) が溶解するまで水を加え、さらにパラジウム触媒 (2 0 % m o l) を加えた。反応温度を 6 0 °C に 2 4 時間反応させた。反応終了後、水洗いし有機層を回収、エバポレーターで溶媒除去したのち、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒、ジクロロメタン + 1 % メタノール) にて精製し、メタノールで再結晶を行った。収率 5 4. 8 %。構造は I R スペクトル (図 4)、 1H -NMR スペクトル (図 5)、元素分析にて行った。図 6 の点線は、実施例 2 の 3, 8-ジ- (1-ナフチル) フェナントロリン薄膜の吸収スペクトルを示し、図 6 の実線はその蛍光スペクトルを示す。

【 0 0 1 9 】

実施例 3

(1) 2 - (2 - ナフチル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (2 - N a D O B) の合成

【 化 5 7 】

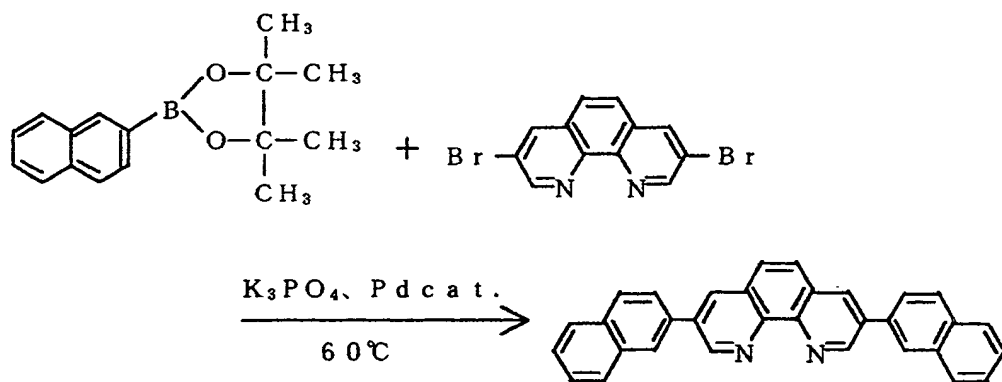


三口フラスコに 1 - ブROMOナフタレン、乾燥テトラヒドロフラン (d r y T H F) を加えた室温、窒素気流下 1 0 分攪拌し、ドライアイスアセトン溶液で冷却したのち、さらに 1 0 分攪拌した。1 0 分後 n - B u L i 溶液をゆっくりと滴下し、滴下後、2 0 分攪拌し一旦 0 °C まで冷却した。0 °C で 1 0 分攪拌した後再びドライアイスアセトン溶液にて - 7 8 °C に冷却し、1 0 分攪拌して D O B を一気に加え室温で 2 4 時間反応させた。反応終了後、水洗し有機層を回収してエバポレーターで溶媒を除去後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒、クロロホルム : ヘキサン = 1 : 3) で精製しヘキサン溶液で再結晶を行い精製した。構造は I R スペクトル、 1H -NMR スペクトル、元素分析にて同定した。

【 0 0 2 0 】

(2) 3, 8 - ジ- (2 - ナフチル) フェナントロリン (D - 2 N a P h e n) の合成
実施例 1 の (1) で得られたジブROMO体 2. 9 5 m m o l、実施例 3 の (1) で得られたホウ素体 1 1. 8 m m o l、 K_3PO_4 8. 8 5 m m o l、 $Pd[P(Ph)_3]_4$ 2 0 m m o l、トルエン 1 0 0 m l、エタノール 3 0 m l、水 5 m l を用いて、実施例 2 の (2) に準じて合成した。同定は、I R スペクトル (図 7)、 1H -NMR スペクトル (図 8) で行った。図 9 の点線は、3, 8-ジ- (2-ナフチル) フェナントロリン薄膜の吸収スペクトルを示し、図 9 の実線は同薄膜の蛍光スペクトルを示す。

【 化 5 8 】



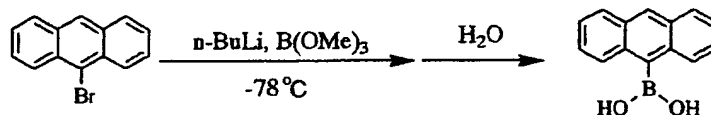
10

【 0 0 2 1 】

実施例 4

(1) 9 - アンスリルボラン酸 (9 - A b A) の合成

【 化 5 9 】



20

三口フラスコに 9 - ブロモアントラセン 58 . 3 m m o l 、乾燥テトラヒドロフラン (d r y T H F) 1 0 0 m l を入れ室温、窒素気流中 1 5 分攪拌し、ドライアイスアセトン溶液にて -78°C に冷却してさらに、10 分攪拌した。10 分後 $n\text{-BuLi}$ 1 0 0 m m o l 溶液をゆっくりと滴下し、30 分攪拌してトリメチルボロン酸 1 4 7 m m o l を一気に加えた。室温で 20 分攪拌した後、水、希塩酸水溶液の順で洗浄した。水槽をジエチルエーテルで 3 回抽出し、初めの有機層と合わせて、飽和食塩水にて一回水洗し、硫酸マグネシウムにて 6 時間ほど乾燥した。乾燥後、エバポレーターで溶媒を除去し、黄色の粘液となり、室温で真空乾燥することにより橙色の固体を得た。この固体を 5 % アルカリ水溶液に溶解させ、吸引ろ過を何度か繰り返したろ液を回収した。このろ液に 5 ~ 1 0 % HCl 水溶液で中和 ~ 弱酸にすることで水溶液に溶解したボロン酸が析出するため、析出したものを吸引ろ過にて回収する。吸引ろ過で十分に水気を取り、析出したものをジエチルエーテルに溶解させ、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、エバポレーターで溶媒を除去、室温で真空乾燥し固体を析出させた。収率 6 7 . 2 % 。構造は IR スペクトルで同定した。

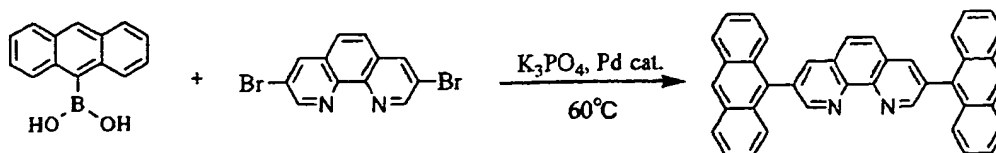
30

I R (K B r , cm^{-1}) 3 2 8 6 ($-\text{OH}$) 8 8 3 . 2 と 7 2 5 . 1

【 0 0 2 2 】

(2) 9 - アンスリルボラン酸を用いたジブロモフェナントロリンとのカップリング

【 化 6 0 】



40

三口フラスコにジブロモフェナントロリン 2 . 0 m m o l 、9 - アントラニルホウ酸 4 . 2 m m o l 、ジメチルホルムアミド (D M F) 1 0 0 m l を入れ、窒素気流下で攪拌しながら、燐酸カリウム (K_3PO_4) 8 . 0 m m o l を加え、 60°C に加熱した後、テトラ

50

キストリフェニルホスフィンパラジウム触媒 $\text{Pd}[\text{P}(\text{Ph})_3]$ 、4.0 mmol % を加え、24 時間反応させた。反応終了後、水流し、有機層を回収したのち、エバポレーターで溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー（展開触媒、ジクロロメタン + 0.5 % メタノール）で精製した。収率 13.8 %。構造は、IR スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで確認し、実施例 1 のものと一致した。

【 0 0 2 3 】

実施例 5

ITO / NPD / D-1 NaPhen / LiF / Al 素子の作成

ITO 膜よりなる陰極上に、NPD [N, N'-ジ-(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジン] を 500 Å 厚に、ついで実施例 2 で得られた D-1 NaPhen [3, 8-ジ-(1-ナフチル)フェナントロリン] を 600 Å 厚に真空蒸着した後、さらに LiF を 5 Å で、さらにその上に Al を 1000 Å 厚で蒸着し、EL 素子を作成した。

この素子の特性は、図 10 に示す。

図 10 に示すように、本発明の EL 素子は、印加電流の変化によって色合いが微妙に変化するという特異な傾向を示すが、NPD を用いた素子や BCP (バソクフロイン) を用いた素子の場合には印加電流が変化しても、グラフが左右に移動することではなく、いかにえれば色相の変化は全く発生しない。

【 0 0 2 4 】

実施例 6

ITO / NPD / D-2 NaPhen / LiF / Al 素子の作成

ITO 膜よりなる陰極上に、NPD を 500 Å 厚に、ついで実施例 3 で得られた D-2 NaPhen を 600 Å 厚に真空蒸着した後、さらに LiF を 5 Å で、さらにその上に Al を 1000 Å 厚で蒸着し、EL 素子を作成した。

この素子の特性は、図 11 に示す。

図 11 に示すように、この実施例にかかる本発明の EL 素子も印加電流に対応して EL 素子が増加するが、NPD や BCP の場合は全く変化がない。

【 0 0 2 5 】

比較例 1

実施例 1 と同様の要領で ITO / NPD (500 Å) / BCP (700 Å) / LiF (5 Å) / Al (1000 Å) の素子を作成した。

前記 BCP は【 0 0 0 2 】で述べたバソクフロイン (bathocuproine) である。

【 0 0 2 6 】

実施例 5 および 6 の EL 素子と比較例 1 の EL 素子の物性を図 12 ~ 14 に示す。図 12 ~ 14 において、○印は実施例 5 の素子を、□印は実施例 6 の素子を、△印は比較例 1 の素子をそれぞれ示している。図 12 はそれぞれのルミネッセンス強度と電圧の関係を、図 13 はそれぞれの電流密度の電圧の関係を、図 14 はそれぞれのルミネッセンス強度と電流密度の関係を示す。

実施例 2 で得られた α -NaPhen を用いた素子からは、450 nm 付近にピークを有する水色発光が観察され、最高輝度 $3600 \text{ cd/m}^2 @ 12.5 \text{ V}$ 、最大視感効率 $0.44 \text{ lm/W} @ 8.5 \text{ V}$ 、最大電流効率 1.22 cd/A (印加電圧 8.5 V)、外部量子効率 0.81 % であった。また、図 10 からわかるように電流量により若干短波長に変化した。これらの EL スペクトルは NPD や D-1 NaPhen の PL スペクトル ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) と一致していないため、NPD と D-1 NaPhen のエキシプレックスからの発光と考えられ、高電流密度下において再結合領域が変化していることが考えられる。

実施例 3 で得られた D-2 NaPhen を用いた素子では、500 nm 付近にピークを有するややブロードな発光が得られ、最高輝度 $3100 \text{ cd/m}^2 @ 9.5 \text{ V}$ 、最大視感効率 $0.53 \text{ lm/W} @ 7.5 \text{ V}$ 、最大電流効率 $1.32 \text{ cd/A} @ 8 \text{ V}$ 、最大外部量子効率 0.61 % であった。この EL スペクトルも図 11 にみられるように電流量に依存して

スペクトルが変化した。これも D-1 N a P h e n 同様 N P D とのエキシプレックスと考えられ、450nm 付近のショルダーの増大から高電流密度下において N P D 側に再結合領域が広がっていると考えられる。

比較のため、B C P を用いた素子も作製しグラフに載せている。

【 0 0 2 7 】

【 発 明 の 効 果 】

(1) 本発明により、A l q₃ に優るとも劣らない電子輸送性能を示す新規な材料を提供することができた。

(2) 本発明により、新しい電子輸送材料を用いた E L 素子を提供することができた。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られた 3, 8 - ジアントラセニルフェナントロリンの I R スペクトル図である。

【 図 2 】 実施例 1 で得られた 3, 8 - ジアントラセニルフェナントロリンの¹ H - N M R スペクトル図である。

【 図 3 】 点線は、実施例 1 で得られた 3, 8 - ジアントラセニルフェナントロリンよりなる薄膜の吸収スペクトル図であり、実線は同薄膜の蛍光スペクトル図である。

【 図 4 】 実施例 2 で得られた 3, 8 - ジー (1 - ナフチル) フェナントロリンの I R スペクトル図である。

【 図 5 】 実施例 2 で得られた 3, 8 - ジー (1 - ナフチル) フェナントロリンの¹ H - N M R スペクトル図である。

【 図 6 】 点線は、実施例 2 で得られた 3, 8 - ジー (1 - ナフチル) フェナントロリンよりなる薄膜の吸収スペクトル図であり、実線は同薄膜の蛍光スペクトル図である。

【 図 7 】 実施例 3 で得られた 3, 8 - ジー (2 - ナフチル) フェナントロリンの I R スペクトル図である。

【 図 8 】 実施例 3 で得られた 3, 8 - ジー (2 - ナフチル) フェナントロリンの¹ H - N M R スペクトル図である。

【 図 9 】 点線は、実施例 3 で得られた 3, 8 - ジー (2 - ナフチル) フェナントロリンよりなる薄膜の吸収スペクトル図であり、実線は同薄膜の蛍光スペクトル図である。

【 図 1 0 】 実施例 5 の E L 素子のエレクトロルミネッセンス強度と波長の関係を示すグラフである。

【 図 1 1 】 実施例 6 の E L 素子のエレクトロルミネッセンス強度と波長の関係を示すグラフである。

【 図 1 2 】 実施例 5 (○ 印) 、実施例 6 (□ 印) 、比較例 1 (△ 印) のルミネッセンス強度と電圧の関係を示すグラフである。

【 図 1 3 】 実施例 5 (○ 印) 、実施例 6 (□ 印) 、比較例 1 (△ 印) の電流密度と電圧の関係を示すグラフである。

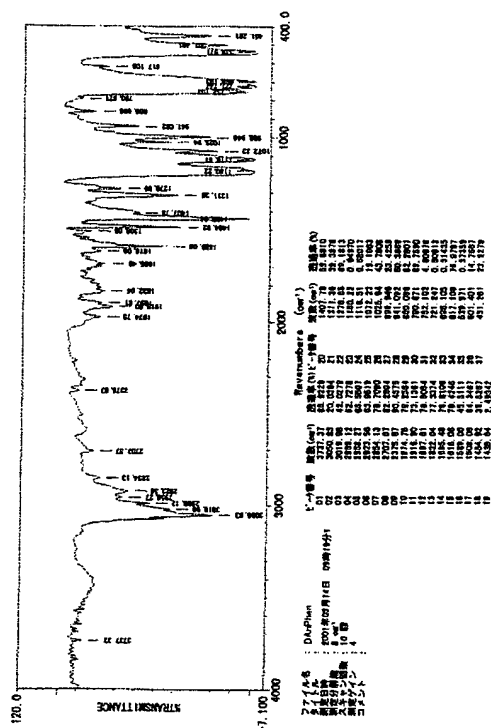
【 図 1 4 】 実施例 5 (○ 印) 、実施例 6 (□ 印) 、比較例 1 (△ 印) のルミネッセンス強度と電流密度の関係を示すグラフである。

10

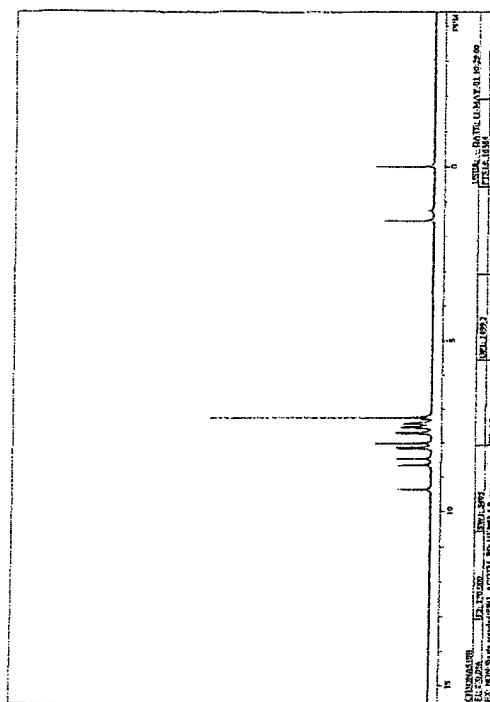
20

30

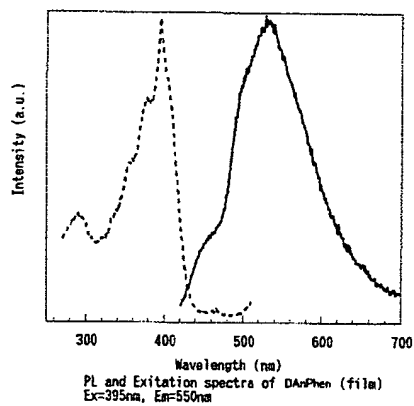
【 図 1 】



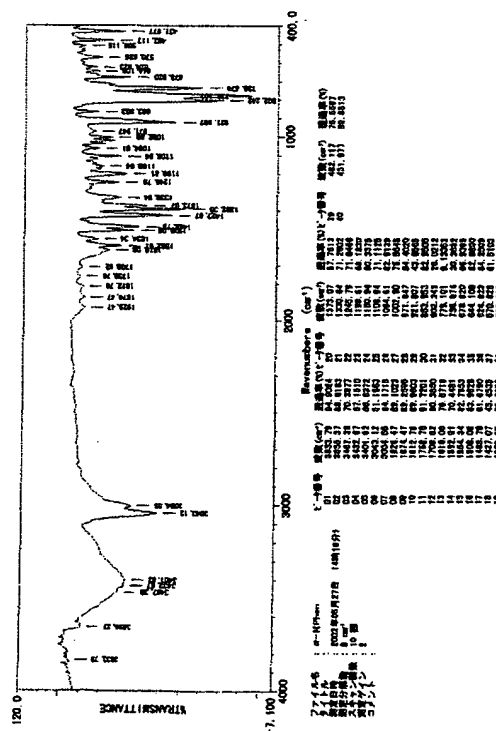
【 図 2 】



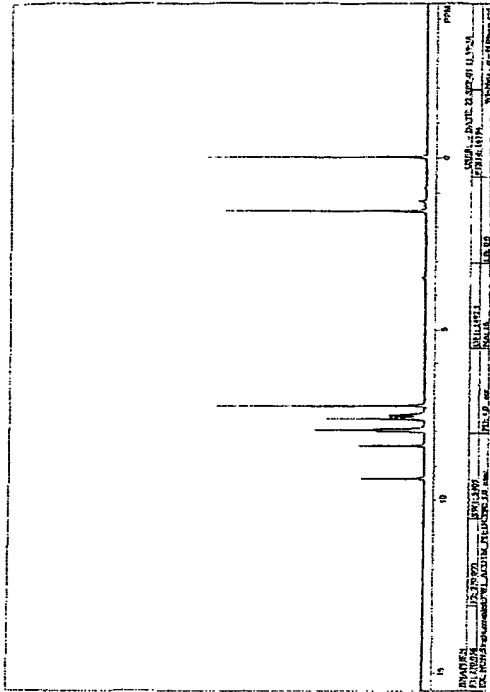
【 図 3 】



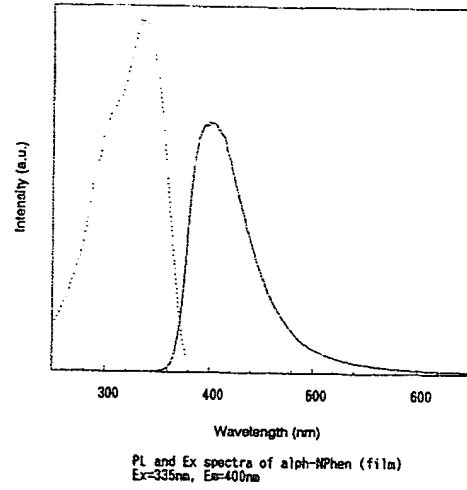
【 図 4 】



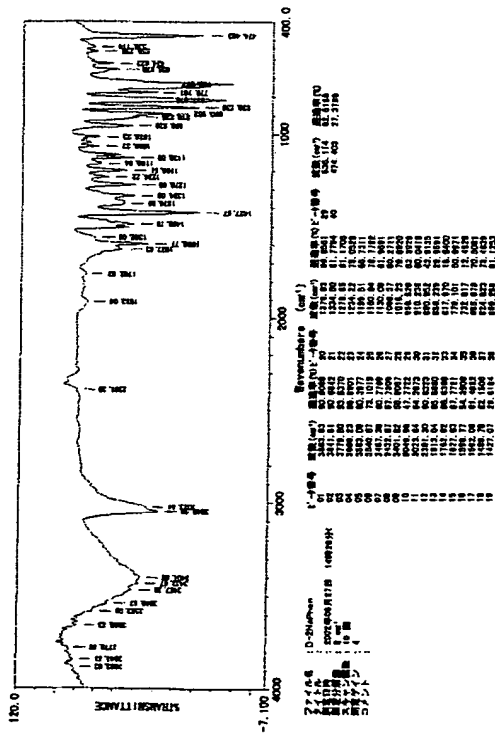
【 図 5 】



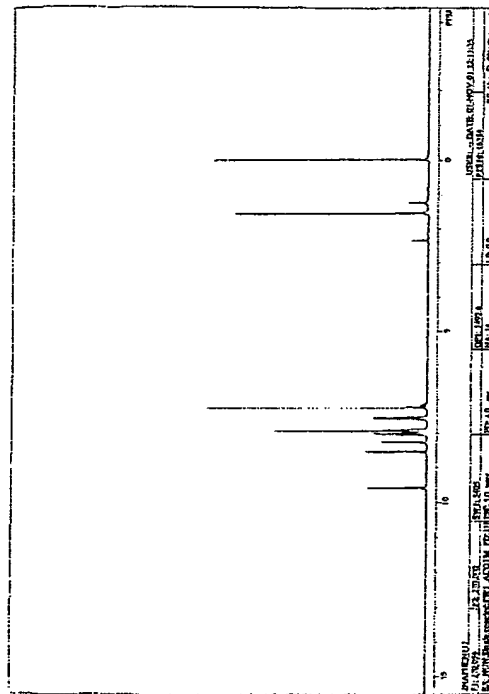
【 図 6 】



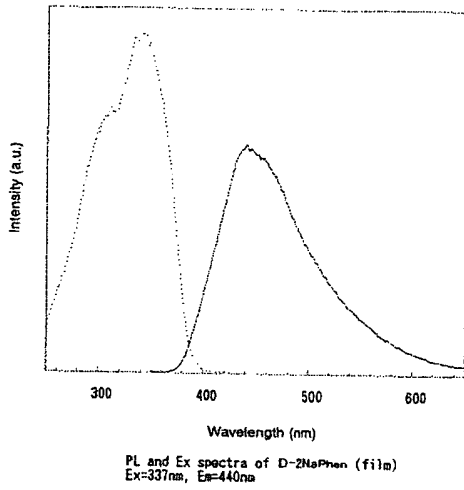
【 図 7 】



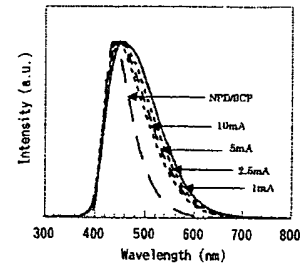
【 図 8 】



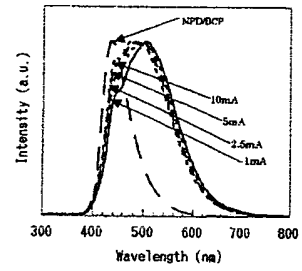
【 図 9 】



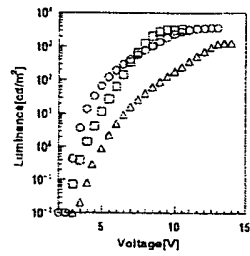
【 図 10 】



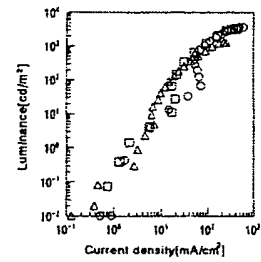
【 図 11 】



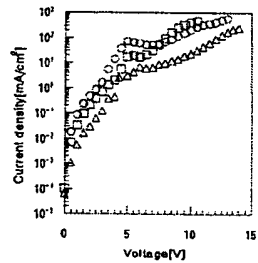
【 図 12 】



【 図 14 】



【 図 13 】



フロントページの続き

【要約の続き】

— X A

(XはO、S、SeおよびTeよりなる群から選ばれた元素であり、Aはアルキル基またはアリール基である)
よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、Qは2環以上の縮合環よりなる芳香族基である。)
で示されるフェナントロリン誘導体、その製造方法およびその用途。

【選択図】 なし

THIS PAGE BLANK (USPTO)